

PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE AND MANUFACTURING METHOD

Patent number: JP2001093590
Publication date: 2001-04-06
Inventor: DEN TORU; OKURA HIROSHI
Applicant: CANON KK
Classification:
- International: (IPC1-7): H01M14/00; H01L31/04
- european:
Application number: JP19990268725 19990922
Priority number(s): JP19990268725 19990922

Report a data error here

Abstract of JP2001093590

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoelectric conversion device of a high conversion rate that enables electrons to readily move. **SOLUTION:** A photoelectric conversion device includes a charge transfer layer for receiving electrons, another charge transfer layer for supplying electrons, and at least a light absorbing layer, wherein one of the charge transfer layers consists of a needle-like crystalline structure.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-93590
(P2001-93590A)

(43) 公開日 平成13年4月6日(2001.4.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-268725

(22) 出願日 平成11年9月22日(1999.9.22)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 田 透

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 大倉 央

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外1名)

Fターム(参考) 5F051 AA14 CB13 DA20

5H032 AA06 AS16 BB02 BB05 BB10

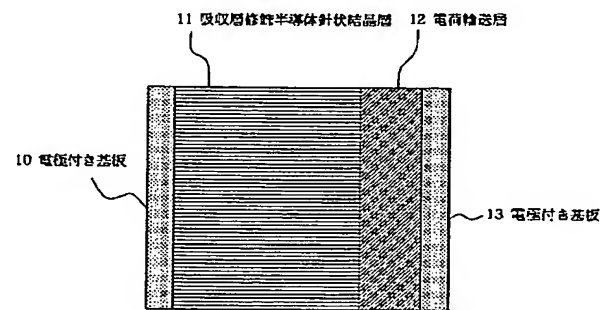
EE16 HH00 HH05

(54) 【発明の名称】 光電変換装置及びその製造方法

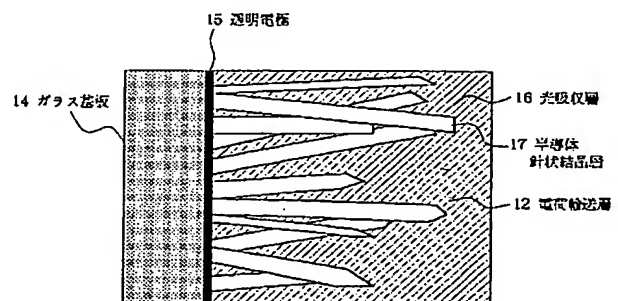
(57) 【要約】

【課題】 電子の授受がスムーズに行われ、光電変換効率の高い光電変換装置を提供する。

【解決手段】 電子受容型の電荷輸送層と、電子供与型の電荷輸送層と、これらの電荷輸送層間に存在する光吸収層と、を少なくとも有する光電変換装置であって、前記電荷輸送層のいずれかが針状結晶の集合体からなる半導体針状結晶層であることを特徴とする光電変換装置及びその製造方法を提供する。



(a)



(b)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電子受容型の電荷輸送層と、電子供与型の電荷輸送層と、これらの電荷輸送層間に存在する光吸収層と、を少なくとも有する光電変換装置であって、前記電荷輸送層のいずれかが針状結晶の集合体からなる半導体針状結晶層であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項 2】 前記針状結晶の直径が $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換装置。

【請求項 3】 前記針状結晶のアスペクト比が 5 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光電変換装置。

【請求項 4】 前記針状結晶のアスペクト比が 10 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光電変換装置。

【請求項 5】 前記半導体針状結晶層が基板上に設けられており、該半導体針状結晶層を構成する針状結晶の一端は前記基板の主面に接合しており、該針状結晶の軸方向と基板の主面とのなす角が 60° 以上であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の光電変換装置。

【請求項 6】 前記半導体針状結晶層が電極を有する基板上に設けられており、該半導体針状結晶層を構成する針状結晶の一端は前記電極に接合しており、該針状結晶の軸方向と基板の主面とのなす角が 60° 以上であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の光電変換装置。

【請求項 7】 前記光吸収層が色素からなることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の光電変換装置。

【請求項 8】 前記針状結晶が金属酸化物からなることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の光電変換装置。

【請求項 9】 前記針状結晶が酸化チタンからなることを特徴とする請求項 8 に記載の光電変換装置。

【請求項 10】 前記針状結晶が酸化亜鉛からなることを特徴とする請求項 8 に記載の光電変換装置。

【請求項 11】 前記針状結晶が酸化錫からなることを特徴とする請求項 8 に記載の光電変換装置。

【請求項 12】 前記針状結晶の一部がアルミナ層のナノホール内に存在することを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の光電変換装置。

【請求項 13】 電子受容型の電荷輸送層と、電子供与型の電荷輸送層と、これらの電荷輸送層間に存在する光吸収層と、を少なくとも有する光電変換装置の製造方法であって、針状結晶を含む溶液を基板上に塗布し焼成することにより該基板上に針状結晶の集合体からなる半導体針状結晶層を形成し、該半導体針状結晶層を前記電荷輸送層のいずれかとすることを特徴とする光電変換装置の製造方法。

【請求項 14】 電子受容型の電荷輸送層と、電子供与型の電荷輸送層と、これらの電荷輸送層間に存在する光

吸収層と、を少なくとも有する光電変換装置の製造方法であって、CVD法によって基板上に針状結晶の集合体からなる半導体針状結晶層を形成し、該半導体針状結晶層を前記電荷輸送層のいずれかとすることを特徴とする光電変換装置の製造方法。

【請求項 15】 前記基板の表面にアルミニウム層を設ける工程と、該アルミニウム層を陽極酸化させてアルミナナノホール層を形成する工程と、CVD法によって前記アルミナナノホールを通じて半導体針状結晶を成長させる工程とを有することを特徴とする請求項 14 に記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 16】 電子受容型の電荷輸送層と、電子供与型の電荷輸送層と、これらの電荷輸送層間に存在する光吸収層と、を少なくとも有する光電変換装置の製造方法であって、基板の表面を酸化させることによって該基板上に針状結晶の集合体からなる半導体針状結晶層を形成し、該半導体針状結晶層を前記電荷輸送層のいずれかとすることを特徴とする光電変換装置の製造方法。

【請求項 17】 前記基板の表面にアルミニウム層を設ける工程と、該アルミニウム層を陽極酸化させてアルミナナノホール層を形成する工程と、前記基板の少なくとも一部を酸化させて前記アルミナナノホールを通じて半導体針状結晶を成長させる工程とを有することを特徴とする請求項 16 に記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 18】 前記基板として、少なくとも表面がチタン、亜鉛、錫のいずれかを含む基板を用いることを特徴とする請求項 16 又は 17 に記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 19】 前記基板として、表面に電極を有する基板を用いることを特徴とする請求項 13 ～ 18 のいずれかに記載の光電変換装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光電変換装置及びその製造方法に関し、特に電子受容型の電荷輸送層と、電子供与型の電荷輸送層と、これらの電荷輸送層間に存在する光吸収層と、を少なくとも有する光電変換装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 光エネルギーを電気エネルギーに変換する方法として、シリコンやガリウム-砒素等からなる半導体接合を利用した太陽電池が一般的に知られている。中でも、半導体の p-n 接合を利用した単結晶シリコン太陽電池や多結晶シリコン太陽電池、半導体の p-i-n 接合を利用したアモルファスシリコン太陽電池の実用化が進みつつある。しかしながら、シリコン太陽電池は製造コストが比較的高く、製造工程でエネルギーを多く消費するので、太陽電池の製造時のコストや消費エネルギーを回収するためには長期間使用する必要がある。特に、製造コストが高いことが太陽電池の普及を妨げる原因とな

っている。

【0003】一方、近年、第2世代薄膜太陽電池としてCdTeやCuIn(Ga)Seを用いた太陽電池の実用化に向けた研究も進んでいるが、これらの材料を用いた太陽電池に関しては、環境問題や資源的な問題が提起されている。

【0004】このような半導体接合を利用した乾式太陽電池以外に、半導体と電解質溶液との界面で起きる光電気化学反応を利用した湿式太陽電池が提案されている。この湿式太陽電池に用いられる酸化チタン、酸化錫等の金属酸化物半導体は、前記乾式太陽電池に用いられるシリコン、ガリウム-砒素等と比較して、低コストで製造することが可能であるという利点を有する。中でも酸化チタンは紫外領域での光電変換特性、安定性の両面において優れていることから、将来のエネルギー変換材料として期待されている。しかし、酸化チタン等の安定な半導体は、バンドギャップが3eV以上と広いため、太陽光の約4%である紫外光しか利用することができず、光電変換効率が十分とは言えなかった。

【0005】そこで、このような光半導体の表面に色素を吸着した光化学電池（湿式太陽電池）が研究された。初期の頃はこのような光化学電池には半導体の単結晶電極が用いられていた。かかる電極としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、酸化錫等が挙げられる。しかしながら、単結晶電極は吸着できる色素の量が少ないため光電変換効率が低く、コストが高かったため、多孔質の半導体電極を用いる試みがなされた。坪村らは、微粒子を焼結した多孔質酸化亜鉛からなる半導体電極に色素を吸着させることによって、光電変換効率が改善したという報告をしている（NATURE、261（1976）p. 402）。多孔質の半導体電極を用いる点についての提案は、特開平10-112337号公報、特開平9-237641号公報においてもなされている。

【0006】また、Graetzelらは、色素と半導体電極とをさらに改善してシリコン太陽電池並みの性能が得られたことを報告している（J. Am. Chem. Soc. 115（1993）6382）。ここでは、色素としてルテニウム系色素を用い、半導体電極としてアナターゼ型の多孔質酸化チタン（TiO₂）を用いている。

【0007】図6は、Graetzelらの報告している色素増感半導体電極を用いた光化学電池（以下、本明細書中では、Graetzel型セルという）の概略構成及びその機能を示す模式的な断面図である。

【0008】図6中、14a、14bはガラス基板、15a、15bはガラス基板上に設けられた透明電極、61はアナターゼ型多孔質酸化チタン半導体層であり酸化チタン微粒子同士が接合したポーラス状の接合体からできている。また、62は酸化チタン微粒子表面に接合さ

せた色素からなる光吸収層である。63は電子供与型の電解液であり、例えばヨウ素イオンを含有する電解液などが用いられる。

【0009】次に、Graetzel型セルの製造方法について説明する。

【0010】まず、透明電極15aが設けられたガラス基板14a上にアナターゼ型酸化チタン微粒子からなる層を形成する。形成方法には各種あるが、一般的には、10nm程度の粒径を有するアナターゼ型酸化チタン微粒子を分散させたペーストを透明電極15a上に塗布し、350～500℃で焼成して、厚さ約10μmのアナターゼ型酸化チタン微粒子層61を形成する。かかる形成方法により、微粒子同士が程よく結合して、空孔度が50%程度でラフネスファクター（実質的な表面積／見かけ上の表面積）が1000程度の構造の層が得られる。

【0011】次に、この酸化チタン層61に色素を吸着させる。色素としては各種の物質が検討されているが、一般的にはRu錯体が用いられる。色素を溶かした溶液に酸化チタン層61を浸して乾燥させると、酸化チタン微粒子の表面に色素が結合し、色素からなる光吸収層62が形成される。色素を溶かす溶媒としては、色素をよく溶解し、色素の酸化チタン層への吸着を阻害せず、仮に電極表面に残留しても電気化学的に不活性な物質が好適であり、かかる観点から、エタノールやアセトニトリルが好ましく用いられる。

【0012】次に、対極として、透明電極15bが設けられたガラス基板14bを用意し、透明電極15bの表面に白金やグラファイト等からなる超薄膜を形成する。この超薄膜は電解液63との間の電荷のやりとりの際の触媒として作用する。

【0013】そして、電解液62を間に保持させて、透明電極15a、15bを内側にしてガラス基板14a、14bを重ね、Graetzelセルを形成する。電解液62の溶媒としては、電気化学的に不活性で、且つ電解質を十分な量溶解できるアセトニトリルや炭酸プロピレン等が好適に用いられる。電解質としては、安定なイオンのレドックス対であるI⁻/I₃⁻やBr⁻/Br₃⁻が好適に用いられる。例えば、I⁻/I₃⁻対を形成する際には、ヨウ素のアンモニウム塩とヨウ素とを混合する。

【0014】その後、耐久性を持たせるために接着剤などでセルを封止することが好ましい。

【0015】続いて、Graetzel型セルの動作原理について説明する。このGraetzel型セルに図6中左側から光を入射させる。すると、入射光により光吸収層62を構成する色素中の電子が励起され、励起された電子は効率良く酸化チタン層61に注入され、酸化チタンの伝導帯に移動する。電子を失って酸化状態にある色素は迅速に電解液63中のヨウ素イオンから電子を受

け取って還元され元の状態に戻る。酸化チタン層 61 に注入された電子は、酸化チタン微粒子の間をホッピング伝導などの機構により移動しアノード（図中左側の透明電極）15a に到達する。また、色素に電子を供給して酸化状態（I₃⁻）になったヨウ素イオンはカソード

（図中右側の透明電極）15b から電子を受け取って還元され、元の状態（I⁻）に戻る。

【0016】かかる動作原理から推測できるように、色素で生成した電子とホールとが効率良く分離、移動するためには、色素の励起状態の電子のエネルギー準位は酸化チタンの伝導帯のエネルギー準位よりも高い必要があり、色素のホールのエネルギー準位はヨウ素イオンのレドックス準位よりも低い必要がある。

【0017】このような Graetzel 型セルがシリコン太陽電池にとって代わるためには、光電変換効率、短絡電流、開放電圧、形状因子（フィルファクター）、耐久性のさらなる向上が望まれる。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した色素増感半導体電極は、酸化チタン微粒子を分散させた溶液を透明導電膜（透明電極）15a 上に塗布、乾燥後に高温焼結して得られた酸化チタン膜であったため、透明電極と酸化チタン微粒子との界面や酸化チタン微粒子間の界面において励起電子が散乱してしまう傾向があった。このため、透明電極と酸化チタン膜との界面及び酸化チタン微粒子同士の界面に生じる内部抵抗が大きくなり、光電変換効率が低下する原因になっていた。また、酸化チタン微粒子界面で励起電子がレドックス系等に移動してしまうことも、光電変換効率が低下する原因になっていた。

【0019】また、上述した色素増感半導体電極は、酸化チタン微粒子の焼結体で構成されていたため、透明電極近傍の酸化チタン微粒子に色素を吸着させるのに時間がかかり、電解液 63 中のイオンの拡散も遅いという問題もあった。

【0020】そこで、本発明の目的は、電子の授受がスムーズに行われ、光電変換効率の高い光電変換装置を提供することにある。

【0021】また、本発明の目的は、色素等からなる光吸収層や電解液等からなる電荷輸送層における電子、ホール、イオンの移動が速く、製造時に光吸収層や電荷輸送層のしみ込みが良好な半導体電極を有する光電変換装置を提供することにある。

【0022】また、本発明の目的は、かかる特徴を有する光電変換装置の製造方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明は、電子受容型の電荷輸送層と、電子供与型の電荷輸送層と、これらの電荷輸送層間に存在する光吸収層と、を少なくとも有する光電変換装置であって、前記電荷輸送層のい

れかが針状結晶の集合体からなる半導体針状結晶層であることを特徴とする光電変換装置を提供する。

【0024】また、本発明は、電子受容型の電荷輸送層と、電子供与型の電荷輸送層と、これらの電荷輸送層間に存在する光吸収層と、を少なくとも有する光電変換装置の製造方法であって、針状結晶を含む溶液を基板上に塗布し焼成することにより該基板上に針状結晶の集合体からなる半導体針状結晶層を形成し、該半導体針状結晶層を前記電荷輸送層のいずれかとすることを特徴とする光電変換装置の製造方法を提供する。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明にかかる光電変換装置の主たる特徴は、針状結晶を電子受容型（n 型）もしくは電子供与型（p 型）の電荷輸送層に用いることである。針状結晶とは所謂ウィスカーであり、欠陥のない針状単結晶あるいは螺旋転移等を含んだ針状結晶からなっていることが好ましい。針状結晶を用いた電荷輸送層の効果を説明するために、本発明と従来の Graetzel セルとを比較しながら説明する。

【0026】＜本発明の光電変換装置の構成について＞前述した Graetzel 型セルを始めとする色素増感型セルでは、色素 1 層の光吸収率が十分ではないため、光吸収層の表面積を大きくして実質的な光吸収量を大きくしている。表面積を大きくする方法としては、上記 Graetzel 型セルのように微粒子を分散、接合させる方法もあるが、かかる方法を用いると電子の移動効率が十分効率的とはいえないという問題がある。例えば、上記 Graetzel 型セルでは、酸化チタン半導体層 61 を有する透明電極 15a 側から光入射を行なった場合の光電変換効率のほうが、対極 15a 側から光入射を行なった場合の光電変換効率よりも優れている場合が多い。これは、単なる色素による光吸収量の差を意味するだけではなく、光吸収により励起された電子が酸化チタン半導体層 61 を移動して透明電極 15a に到達する確率が透明電極から光励起位置が離れるに従って低下していくことを示唆している。

【0027】本発明にかかる光電変換装置の一例について、図 1、図 2 を用いて説明する。

【0028】図 1（a）は本発明にかかる光電変換装置の一例を示す模式的な断面図である。図中、10、13 は電極付き基板、11 は表面に光吸収層を有する半導体針状結晶層（吸収層修飾半導体針状結晶層）、12 は電荷輸送層である。図 1（b）は、図 1（a）に示す断面図の部分拡大断面図であり、図中、14 はガラス基板、15 は透明電極であり、これらは図 1（a）の電極付き基板 10 に相当する。また、16 は光吸収層、17 は半導体針状結晶層であり、これらは図 1（a）の吸収層修飾半導体針状結晶層 11 に相当する。

【0029】本発明にかかる光電変換装置では、針状結晶は n 型ワイドギャップ半導体もしくは p 型ワイドギャ

ップ半導体であることが好ましい。針状結晶がn型ワイドギャップ半導体の場合には、光吸収層16を挟んでp型ワイドギャップ半導体やレドックス対を含んだ電解液、高分子導電体等からなる電荷輸送層12が必要である。また、針状結晶がp型ワイドギャップ半導体の場合には、光吸収層16を挟んで電子受容型の電荷輸送層12が必要である。

【0030】電極付き基板10、13のいずれかを光の入射面とする場合、少なくとも入射面側の電極及び基板は透光性である必要がある。図2(a)～(c)は本発明にかかる光電変換装置の具体例を示す模式的な断面図であり、図中、21は透明電極付きガラス基板、22は透光性を有さない電極（あるいは透光性を有さない電極付き基板）である。図2(a)に示した構成では、吸収層修飾半導体針状結晶層11側に透明電極付きガラス基板21を設け、図中左側から光を入射させる構成としている。逆に、図2(b)に示した構成では、電荷輸送層12側に透明電極付きガラス基板21を設け、図中右側から光を入射させる構成としている。光吸収層16までの入射光の吸収や反射が無視できるのであれば、これらのうちいずれの構成をとってもよい。また、図2(c)に示すように、両方とも透明電極付きガラス基板21として、どちら側からでも光を入射させることができる構成としてもよい。

【0031】これらの構成のいずれとするかは、半導体針状結晶層17の形成方法、電荷輸送層12の形成方法、組成、等に応じて適宜選択する。例えば、金属基板を酸化することによって針状結晶層を形成する場合には必然的に針状結晶層側が透光性を有さない電極となる。一方、針状結晶粉を焼成して半導体針状結晶層を形成する場合には、比較的低温のプロセスで針状結晶層を形成することができ針状結晶層形成プロセスで透明電極を劣化させることがないので、針状結晶層側を透明電極付きガラス基板とすることができる。

【0032】＜針状結晶について＞上記Graetzelセルでは、光吸収層の表面積を大きくするために空孔度が高い微粒子層を利用してラフネスファクターを増大させているが、針状結晶層を用いた場合には、針状結晶のアスペクト比（軸方向の長さ／直径）を大きくすることによってラフネスファクターを増大させることができる。アスペクト比は5以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、100以上であることがさらに好ましい。針状結晶の直径は1 μm 以下であることが好ましく、0.1 μm 以下であることが好ましい。

【0033】針状結晶の材料としては、エネルギーギャップの大きなものが好ましく、具体的にはエネルギーギャップが3eV以上のものが好ましい。針状結晶の材料としては金属酸化物が好適に用いられる。電子受容型（n型）結晶の材料としては、例えばTiO₂、Zn

O、SnO₂等が好ましく、電子供与型（p型）結晶の材料としては、例えばNiO、CuI等が好ましい。

【0034】針状結晶層の形成方法としては、針状結晶粉を上述したGraetzelセル同様に塗布、焼成する方法がある。この場合、図3(a)に示す模式的な断面図のように針状結晶が基板14と平行に重なってしまう状態よりも、図3(b)や図1(b)に示す断面図のように針状結晶の一端が透明電極15に接合した状態で基板14と略垂直な状態となっていることが好ましい。なお、透明電極15が存在せず基板が電極を兼ねる場合には、針状結晶の一端が基板の主面に接合していることが好ましい。針状結晶の軸方向と基板の主面とのなす角は60°以上であることが好ましく、80°以上であることがより好ましい。

【0035】また、電極上に針状結晶を成長させる方法もある。この方法には大きく分けて2種類の方法がある。一つは、結晶成分を外部から供給する方法であり、CVD法、PVD法、電着法等である。もう一つは、電極を構成する成分を反応させて針状結晶を成長させる方法である。

【0036】前者の具体的な方法としては、図5(a)の断面図に示すように、基板41上に下地電極層（金属層）42を成膜した後、大気開放型のCVD法を用いてTiO₂やZnO等を下地電極層42上に針状結晶を成長させる方法や、図5(b)の断面図に示すように、大気開放型のCVD法を用いてTiO₂やZnO等を下地電極を兼ねる金属基板44上に直接針状結晶を成長させる方法等が挙げられる。

【0037】後者の具体的な方法としては、図5(a)の断面図に示すように、TiやZn等からなる下地電極層（金属層）42を基板41上に成膜した後、下地電極層42の表面を酸化して針状結晶を成長させる方法やCVD法を用いて針状結晶を成長させる方法、図5(b)の断面図に示すように、下地電極を兼ねる金属基板44を直接酸化して針状結晶を成長させる方法が挙げられる。針状結晶の直径や成長方向を制御する方法として、ナノホールから針状結晶を成長させる方法がある。例えば、図4(a)、図4(b)の断面図に示すように、下地電極層42又は金属基板44上に0.1～10 μm の厚さのアルミニウム層を設け、このアルミニウム層を陽極酸化してアルミナからなるナノホール層43を形成する。陽極酸化は、例えばリン酸、りん酸、硫酸等を用いて行う。ナノホールの間隔は陽極酸化電圧で制御することができる。また、陽極酸化後にりん酸溶液等でエッチングすることによってナノホール径を制御することができる。ナノホール層43を形成した後、酸素や水蒸気等の雰囲気中で徐酸化すると、下地電極層42又は金属基板44の露出した部分が酸化され、半導体針状結晶がナノホールを通して成長する。

【0038】酸化によって針状結晶を形成する場合、酸

化条件によって針状結晶の長さや直径を制御することができる。

【0039】＜光吸収層について＞本発明の光電変換装置の光吸収層としては、各種の半導体や色素が利用可能である。半導体としては、光吸収係数が大きいi型のアモルファス半導体や直接遷移型半導体が好適に用いられる。色素としては、ペレリン色素、ローズベンガル、Santalalin色素、Cyanin色素等の有機色素や天然色素、亜鉛ポルフィリン、ルテニウムビスピリジル

(例えば、 $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{SCN})_2$ 、($\text{dcbpy}=2,2\text{-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid}$))等の金属錯体が利用できるが、酸化・還元体が安定であることが必要である。また、光吸収層の励起された電子の電位、即ち光励起した色素の電位(色素のLUMO電位)や半導体中の伝導帯電位が、電子受容型電荷輸送層の電子受容電位(n型半導体の伝導帯電位等)よりも高く、且つ光励起によって光吸収層で生成したホールの電位が、電子供与型電荷輸送層の電子供与電位(p型半導体の価電子帯電位、レドックス対のポテンシャル電位等)よりも低いことが必要である。励起された電子-ホールの光吸収層近傍での再結合確率を低くすることも光電変換効率を増大させる上で重要である。

【0040】＜針状結晶と反対側の電荷輸送層について＞n型の針状結晶を用いた場合、光吸収層を挟んで電荷輸送層12としてホール輸送層を設ける必要がある。逆に、p型の針状結晶を用いた場合、光吸収層を挟んで電荷輸送層12として電子輸送層を設ける必要がある。この電荷輸送層としては、Graetzelセル同様のレドックス系の輸送層を用いることができる。レドックス系の電荷輸送層としては、溶液系に限らず、カーボンパウダーを保持材にしたもの、電解質をゲル化したもの等を用いることができる。また、熔融塩、イオン伝導性ポリマー、電界重合有機ポリマー等を用いてもよい。ホール輸送層としては、 CuI 、 CuSCN 、 NiO 等のp型半導体を用いることもできる。電子輸送層としては、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 等のn型半導体を用いることもできる。

【0041】電荷輸送層は針状結晶間に入り込む必要があるため、その作成には液体や高分子等の輸送層に適用できる浸透法、固体の輸送層に適用できる鍍金法やCVD法等が適している。

【0042】＜電極について＞電荷輸送層、半導体針状結晶層に隣接するように電極が設けられる。電極はこれらの層の外側の全面に設けてもよいし一部に設けてもよい。電荷輸送層が固体でない場合、電荷輸送層を保持するという観点から全面に電極を設けたほうが良い。電荷輸送層に隣接する電極の表面には、例えばレドックス対の還元を効率よく行わせるためにPt等の触媒を設けておくことが好ましい。

【0043】光入射側の電極としてはITO(インジウム錫酸化物)、FやSbをドーブした酸化錫等からなる透明電極が好適に用いられる。光入射側の電極に接する層(電荷輸送層或いは半導体針状結晶層)の抵抗が十分低い場合には、光入射側の電極として部分的な電極、例えばフィンガー電極等を設けることも可能である。

【0044】光入射側とはならない電極は、Cu、Ag、Al等からなる金属電極が好適に用いられる。

【0045】＜基板について＞基板の材質、厚さは、光起電力装置に要求される耐久性に応じて適宜設計することができる。光入射側の基板は透光性である必要があり、ガラス基板、プラスチック基板等が好適に用いられる。光入射側とはならない基板としては、金属基板、セラミック基板等を適宜用いることができる。光入射側の基板の表面には、 SiO_2 等からなる反射防止膜を設けることが好ましい。

【0046】なお、前述した電極に基板としての機能を兼ねさせることにより、電極とは別部材の基板を設けなくてもよい。

【0047】＜封止について＞図示してはいないが、本発明の光電変換装置は少なくとも基板以外の部分を封止することが、耐候性を高める観点から好ましい。封止材としては接着剤や樹脂を用いることができる。なお、光入射側を封止する場合、封止材は透光性でなければならない。

【0048】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに説明する。

【0049】(実施例1)本実施例では、ルチル型針状結晶粉を用いて形成した半導体針状結晶層を電子受容型電荷輸送層として用いた光電変換装置の製造例について説明する。

【0050】直径が100~200nm、長さが直径の約10倍(アスペクト比:約10)であるルチル型 TiO_2 結晶6gを、水10g、アセチルアセトン0.2g、トリトン-X0.2gと混合してスラリー状にした。このスラリーを導電性ガラス(Fドーブ SnO_2 (シート抵抗10 Ω/\square)をガラス板上に成膜したもの)上にスパーサーを用いて厚さ約50 μm 、1cm角に塗布した後、酸素ガスを100sccm流しながら450℃で1時間焼成を行ない、 TiO_2 針状結晶層付き導電性ガラスを作製した。焼成後の TiO_2 半導体針状結晶層(電子受容型電荷輸送層)の厚さは約10 μm であった。

【0051】色素として $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{SCN})_2$ を蒸留したエタノールに溶解し、この溶液中に上記 TiO_2 針状結晶層付き導電性ガラスを30分浸して色素を針状結晶層に吸着させ、導電性ガラスを溶液から取り出し、80℃で乾燥した。

【0052】溶質がtetrapropylammon

ium ionide (0.46M) とヨウ素 (0.06M) からなり、溶媒が ethylene carbonate (80vol%) と acetonitrile (20vol%) とからなる混合液 (レドックス対: I⁻/I₃⁻) を調整した。そして、この混合液を TiO₂ 針状結晶層付き導電性ガラスの TiO₂ 針状結晶層上に滴下した。

【0053】別の導電性ガラス (Fドープ SnO₂ (シート抵抗 10Ω/□) をガラス板上に成膜したもの) 上に白金層を 1nm 厚にスパッタ成膜したものを用意し、この導電性ガラスと TiO₂ 針状結晶層付き導電性ガラスとを、白金層と TiO₂ 針状結晶層が内側になるように対向させ、前記混合液を挟持させて光電変換装置を製造した。

【0054】比較例として、粒径約 20nm のアナターゼ型微粒子を主成分とした TiO₂ 粉末を用いて同様に光電変換装置を製造した。

【0055】紫外線カットフィルターを取り付けた 500W のキセノンランプ光を、それぞれの装置に TiO₂ 針状結晶層付き導電性ガラスから照射して、光電流の値を測定した。同様に白金層付き導電性ガラス側からも照射して、光電変換反応による光電流の値を測定した。その結果、本実施例にかかる装置の開放電圧、フィルファクターは、比較例の装置と比べて、TiO₂ 針状結晶層付き導電性ガラスから光を照射した場合には、ともに 5% 程度大きく、白金層付き導電性ガラス側から光を照射した場合には、ともに 7% 程度大きかった。この差異は、針状結晶を用いたことによって電子受容型電荷輸送層の内部抵抗が減少したことに起因すると考えられる。

【0056】(実施例 2) TiO₂ 針状結晶に代えて、ZnO 針状結晶を用いた装置、及び SnO₂ 針状結晶を用いた装置を製造した。本実施例で用いた ZnO 針状結晶の直径は約 500nm、長さは直径の約 5 倍であり、SnO₂ 針状結晶の直径は約 300nm、長さは直径の約 10 倍であった。製造方法はいずれも実施例 1 の素子と同様として、実施例 1 同様の評価を行った。その結果いずれの装置でも比較例 (ZnO 粉末を用いた装置、及び SnO₂ 粉末を用いた装置) と比べて、針状結晶層付き導電性ガラスから光を照射した場合には、開放電圧、フィルファクターともに 3% 程度大きく、白金層付き導電性ガラス側から光を照射した場合には、開放電圧、フィルファクターともに 5% 程度大きかった。

【0057】(実施例 3) 本実施例では、金属材料を酸化させて半導体針状結晶層を形成した光電変換装置の製造例について図 5 を用いて説明する。

【0058】石英基板 41 上に Ti 下地電極層 42 を 3μm 厚成膜した基板及び Ti 基板 (金属基板) 44 を用意し、それぞれを 0.3M 蔭酸に浸し、40V の電圧を印加して、Ti 表面を若干陽極酸化した。酸素を 10ppm 含有する He ガスを 100sccm 流しながら、こ

れらの基板を 700℃ で 10 時間焼成した。焼成後の Ti 下地金属層 42、Ti 基板 44 上にはルチル型の TiO₂ 針状結晶が図 5 (a)、(b) に示すように下地金属層或いは基板から成長していた。この TiO₂ 針状結晶の直径は 0.1~1μm であり、長さは直径の 10~100 倍であった。

【0059】実施例 1 同様にして針状結晶の表面に実施例 1 と同じ色素を吸着させ、実施例 1 同様にして光電変換装置を製造した。但し、白金層付き導電性ガラスに代えてグラファイト層 (厚さ約 1nm) 付き導電性ガラス (Fドープ SnO₂ (シート抵抗 10Ω/□) をガラス板上に成膜したもの) を用いた。

【0060】比較例として、粒径約 20nm のアナターゼ型微粒子を主成分とした TiO₂ 粉末を用いて同様に光電変換装置を製造した。

【0061】実施例 1 同様にして光電流の値を測定した。なお、光はグラファイト層付き導電性ガラス側から入射させた。その結果、本実施例にかかる装置の開放電圧、フィルファクターは、比較例の装置と比べていずれも 10% 程度大きかった。この差異は、針状結晶を用いたことによって電子受容型電荷輸送層の内部抵抗が減少したことに起因すると考えられる。

【0062】(実施例 4) 本実施例では、金属材料を酸化させてナノホールから半導体針状結晶を成長させた光電変換装置の製造例について図 4 を用いて説明する。

【0063】石英基板 41 上に Ti 下地電極層 42 を 3μm 厚成膜した基板及び Ti 基板 (金属基板) 44 を用意し、それぞれの Ti 表面に Al 層を 0.5μm 成膜した。それぞれの基板を 0.3M 蔭酸に浸し、40V の電圧を印加して、Al 層を陽極酸化した。その後、それぞれの基板を 5wt% りん酸に 40 分間浸した。この処理により、陽極酸化によって形成されたアルミナ層には約 50nm 径のナノホールが約 100nm 間隔で多数形成されナノホール層 43 が得られた。酸素を 10ppm 含有する He ガスを 100sccm 流しながら、これらの基板を 700℃ で 10 時間焼成した。焼成後の Ti 下地金属層 42、Ti 基板 44 上にはルチル型の TiO₂ 針状結晶が図 5 (a)、(b) に示すように下地金属層或いは基板から成長していた。この TiO₂ 針状結晶の直径は 0.02~0.05μm であり、長さは直径の 20~500 倍であった。

【0064】実施例 3 同様にして針状結晶の表面に実施例 3 と同じ色素を吸着させ、実施例 3 同様にして光電変換装置を製造した。

【0065】比較例として、粒径約 20nm のアナターゼ型微粒子を主成分とした TiO₂ 粉末を用いて同様に光電変換装置を製造した。

【0066】実施例 1 同様にして光電流の値を測定した。なお、光はグラファイト層付き導電性ガラス側から入射させた。その結果、本実施例にかかる装置の開放電

圧、フィルファクターは、比較例の装置と比べていずれも15%程度大きかった。この差異は、針状結晶を用いたことによって電子受容型電荷輸送層の内部抵抗が減少したことに起因すると考えられる。さらに、針状結晶のアスペクト比が大きクラフネスファクターが向上したこともこの差異に寄与していると考えられる。

【0067】(実施例5) 本実施例では、大気開放型CVD装置を用いて半導体針状結晶層を形成した光電変換装置の製造例について図5及び図7を用いて説明する。

【0068】図7は本実施例で用いた大気開放型CVD装置の模式的な概略断面図であり、図中、71は窒素ポンプ、72は流量計、73は原料気化器、74はノズル、75は被処理基板、76は基板加熱台である。

【0069】石英基板41上にA1下地電極層42を3 μ m厚成膜した基板及びA1基板(金属基板)44を用意し、それぞれを被処理基板75としてCVD装置の基板加熱台76に設置した。次に、原料気化器73に固体状のビス(アセチルアセトナト)亜鉛(II)を入れ、115℃の熱を加えて気化させた。流量計72で流量を調節しながら窒素ポンプ71から窒素ガスを供給し、気化したビス(アセチルアセトナト)亜鉛(II)をノズル74から基板75に吹き付けた。かかる処理を行った後のA1下地電極層42表面及びA1基板44表面には、ZnO針状結晶が図5(a)、(b)に示すように下地電極層或いは基板から成長していた。このZnO針状結晶の直径は約1 μ mであり、長さは直径の10~100倍であった。

【0070】実施例3同様にして針状結晶の表面に実施例3と同じ色素を吸着させ、実施例3同様にして光電変換装置を製造した。

【0071】比較例として、粒径約1 μ mのZnO粉末を熱処理したものを用いて同様に光電変換装置を製造した。

【0072】実施例1同様にして光電流の値を測定した。なお、光はグラファイト層付き導電性ガラス側から入射させた。その結果、本実施例にかかる装置の開放電圧、フィルファクターは、比較例の装置と比べていずれも20%程度大きかった。この差異は、針状結晶を用いたことによって電子受容型電荷輸送層の内部抵抗が減少したことに起因すると考えられる。さらに、針状結晶のアスペクト比が大きクラフネスファクターが向上したこともこの差異に寄与していると考えられる。

【0073】また、被処理基板75として、Ti基板上にZnO層、A1層を設け実施例4と同様にしてアルミナナノホールを形成したものをを用いたところ、ZnO針状結晶がアルミナナノホールを通じてZnO層から成長しており、開放電圧、フィルファクターともに比較例の装置と比べて20%程度大きな光電変換装置が得られた。

【0074】(実施例6) 本実施例では、実施例5同

様、大気開放型CVD装置を用いて半導体針状結晶層を形成した光電変換装置の製造例について図5及び図7を用いて説明する。

【0075】被処理基板75として、ガラス板41上にFドープしたSnO₂層(シート抵抗10 Ω /□)42を成膜したものをを用意し、実施例5同様にしてSnO₂層42上にZnO針状結晶を成長させた。このZnO針状結晶の直径は約1 μ mであり、長さは直径の10~100倍であった。

【0076】以下、実施例5同様にして光電変換装置を製造した。但し、電荷輸送層12としてはp型半導体であるCuIを用いた。具体的には、CuIを無水アセトニトリルに溶解し、色素を担持したメソスコピックZnO層(針状結晶層)の表面に析出させた。このようにして、電荷輸送層12を設けた基板41をグラファイト層付き導電性ガラスと重ねあわせて固体化学太陽電池(光電変換装置)とした。

【0077】比較例として、粒径約1 μ mのZnO粉末を熱処理したものを用いて同様に光電変換装置を製造した。

【0078】実施例1同様にして光電流の値を測定した。なお、光はグラファイト層付き導電性ガラス側から入射させた。その結果、本実施例にかかる装置の開放電圧、フィルファクターは、比較例の装置と比べていずれも20%程度大きかった。この差異は、針状結晶を用いたことによって電子受容型電荷輸送層の内部抵抗が減少したことに起因すると考えられる。さらに、針状結晶のアスペクト比が大きクラフネスファクターが向上したこともこの差異に寄与していると考えられる。

【0079】

【発明の効果】 以上のように、本発明によれば、電子、ホールの授受、移動がスムーズに行われ、内部抵抗や再結合確率が低く、光電変換効率の高い光電変換装置を提供することができる。

【0080】また、本発明によれば、色素等からなる光吸収層や電解液等からなる電荷輸送層における電子、ホール、イオンの移動が速く、製造時に光吸収層や電荷輸送層のしみ込みが良好な半導体電極を有する光電変換装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1(a)は、本発明にかかる光電変換装置の一例を示す模式的な断面図であり、図1(b)は、その部分拡大断面図である。

【図2】 本発明にかかる光電変換装置の具体例を示す模式的な断面図である。

【図3】 本発明にかかる光電変換装置の具体例を示す模式的な断面図であり、図3(b)は図3(a)と比べて好ましい具体例を示す断面図である。

【図4】 本発明にかかる光電変換装置のナノホールを用いた具体例を示す模式的な断面図である。

【図5】本発明にかかる光電変換装置の具体例を示す模式的な断面図である。

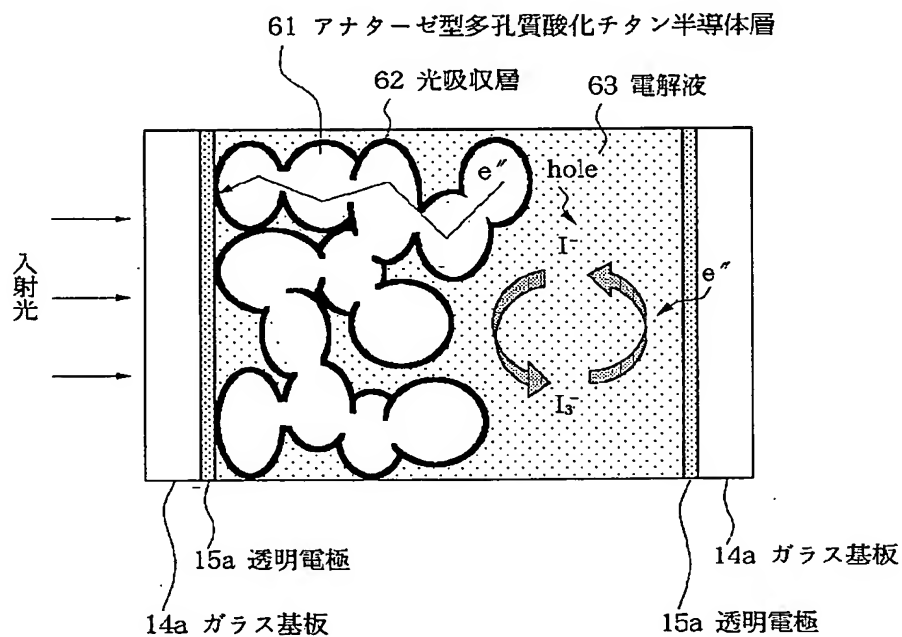
【図6】Graetzel型セルの概略構成及びその機能を示す模式的な断面図である。

【図7】実施例5、6で用いた大気開放型CVD装置の模式的な概略断面図である。

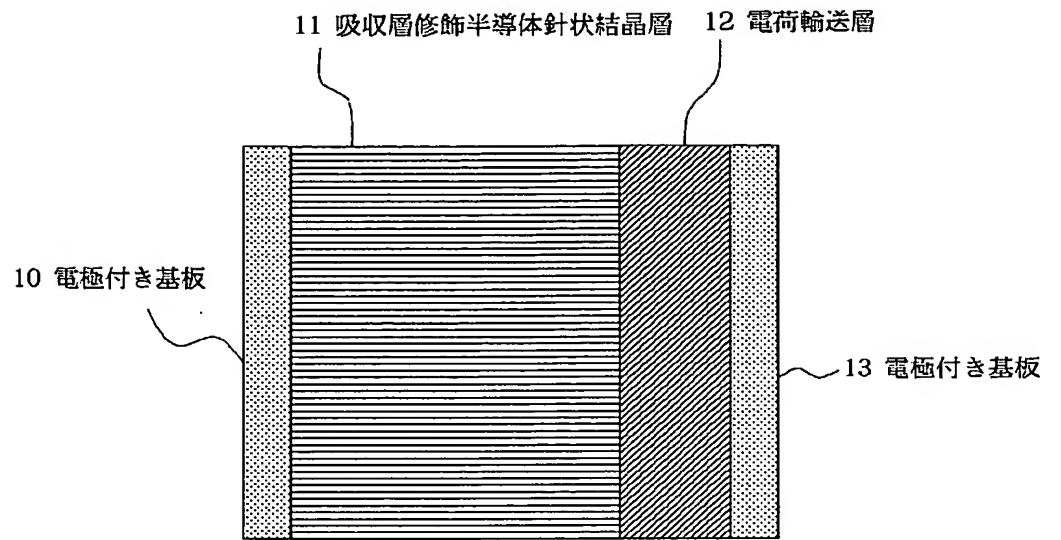
【符号の説明】

- | | |
|------------------|--------------------|
| 10、13 電極付き基板 | 21 透明電極付きガラス基板 |
| 11 吸収層修飾半導体針状結晶層 | 22 電極 |
| 12 電荷輸送層 | 41 基板 |
| 14、14a、14b ガラス基板 | 42 下地電極層 |
| 15、15a、15b 透明電極 | 43 ナノホール層 |
| 16 光吸収層 | 61 アナターゼ型酸化チタン微粒子層 |
| 17 半導体針状結晶層 | 62 光吸収層 |
| | 63 電解液 |
| | 71 窒素ポンプ |
| | 72 流量計 |
| | 73 原料気化器 |
| | 74 ノズル |
| | 75 被処理基板 |
| | 76 基板加熱台 |

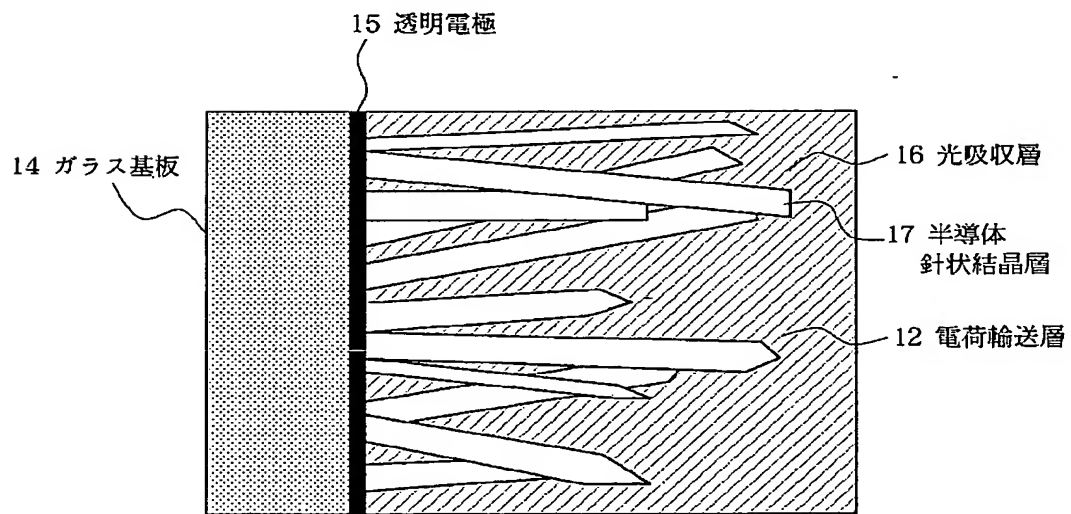
【図6】



【図1】

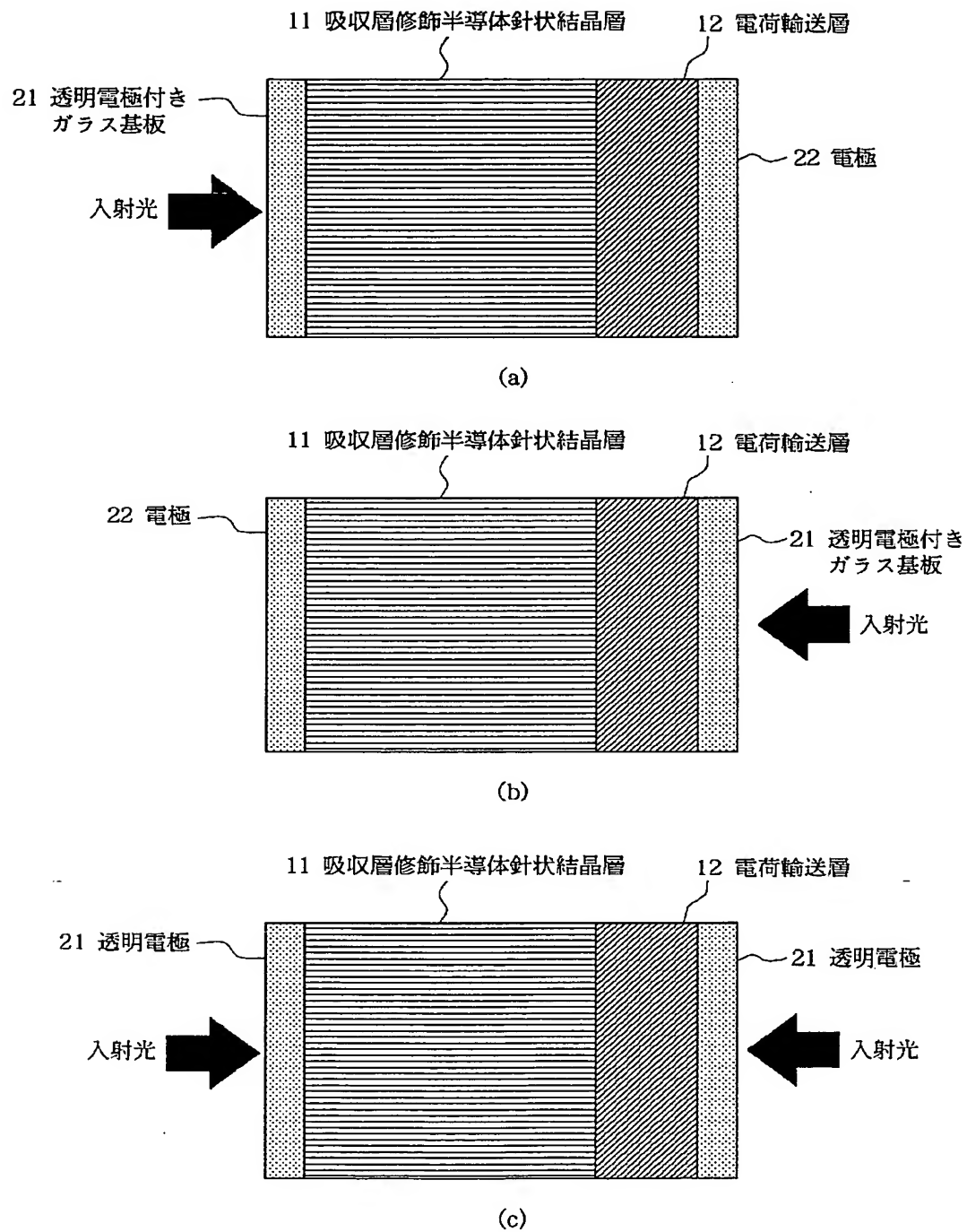


(a)

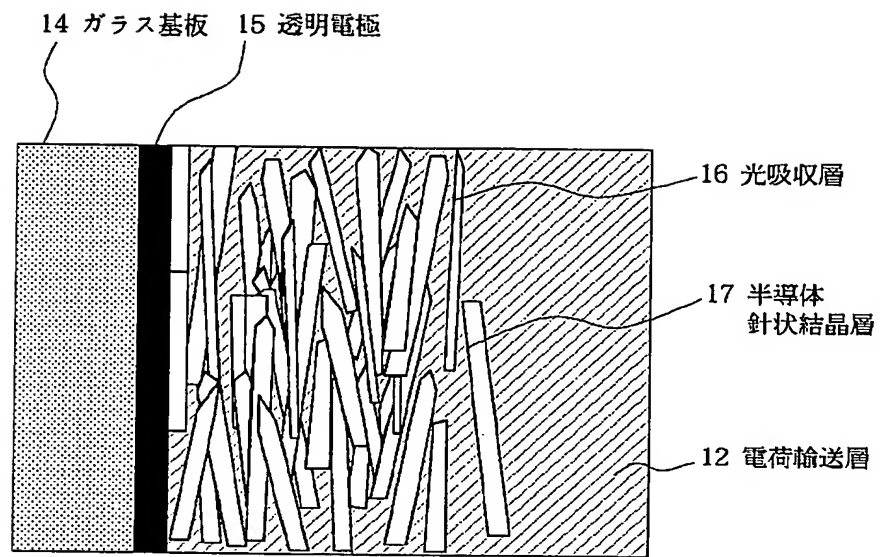


(b)

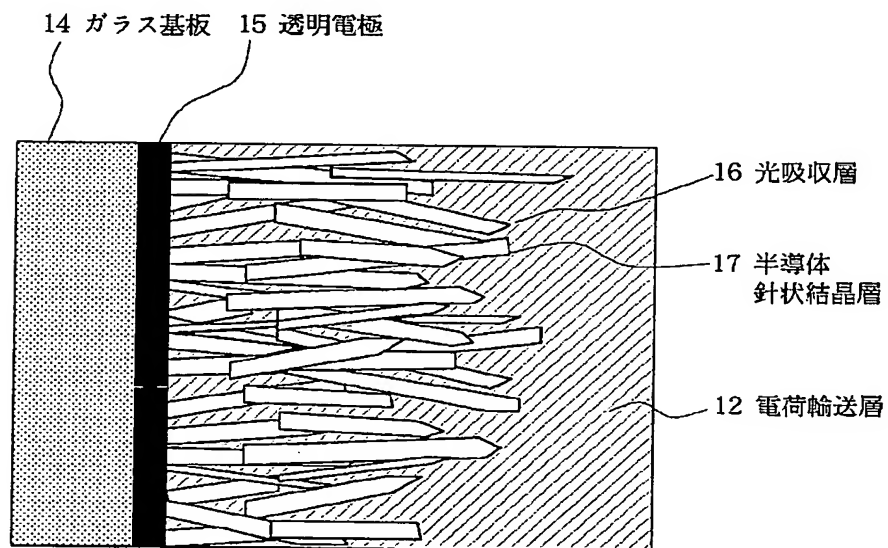
【図 2】



【図3】

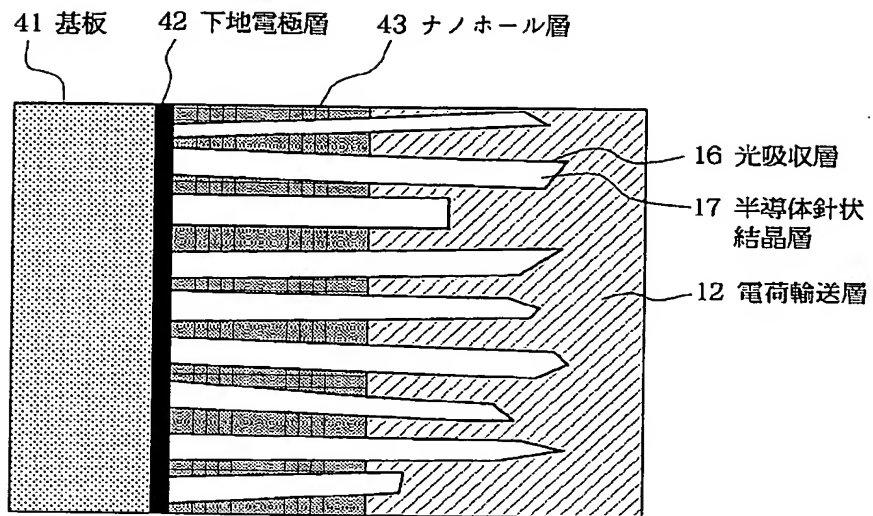


(a)

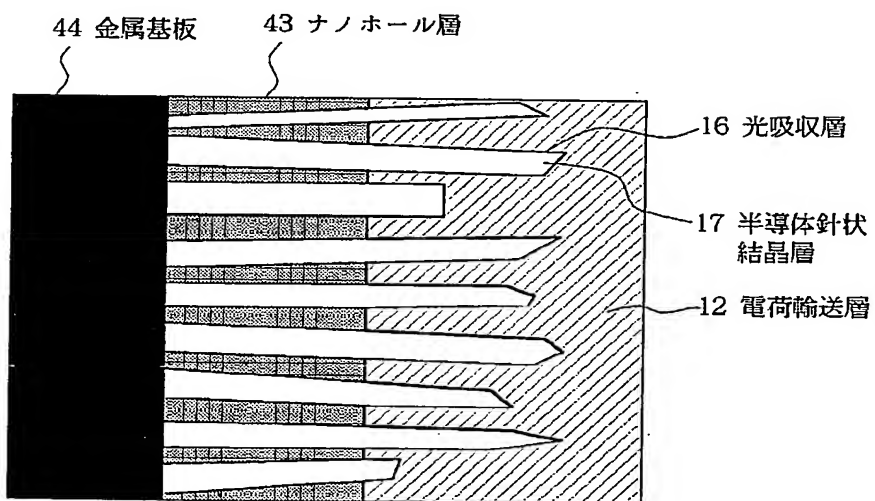


(b)

【図4】

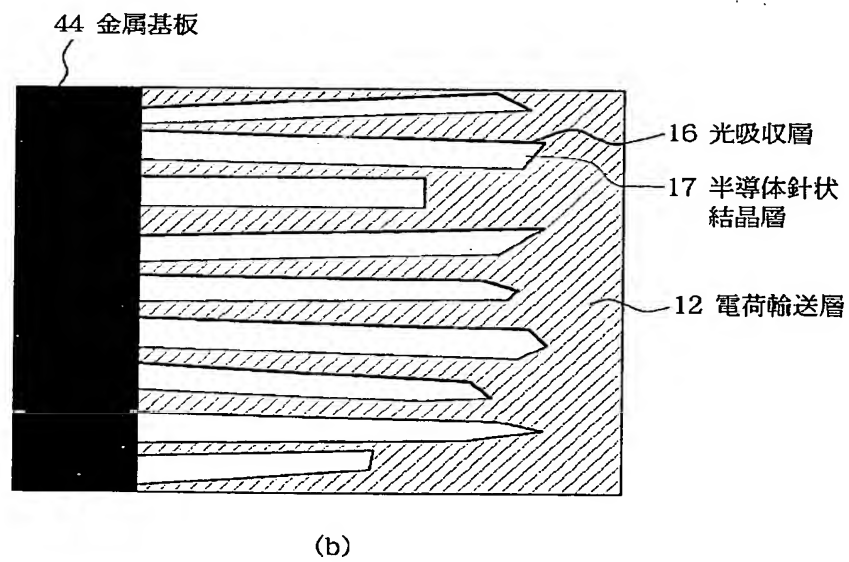
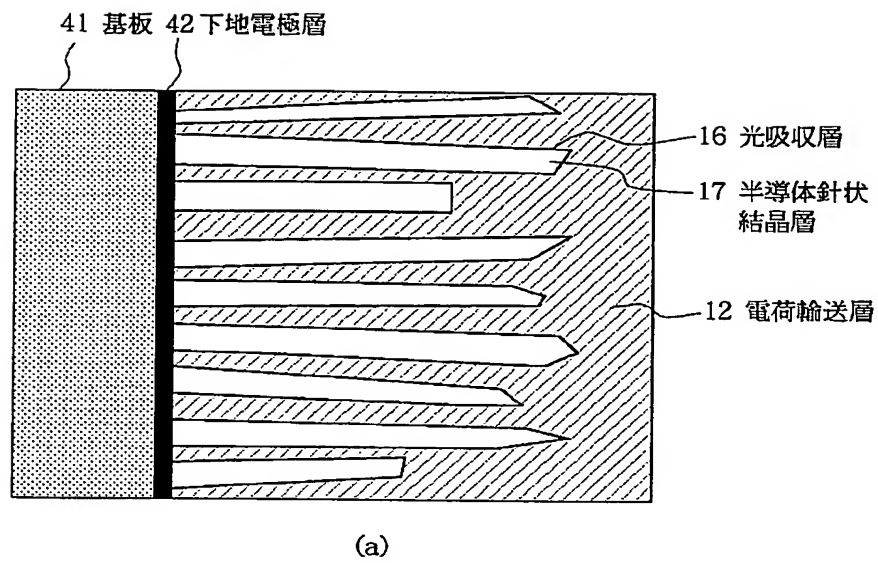


(a)

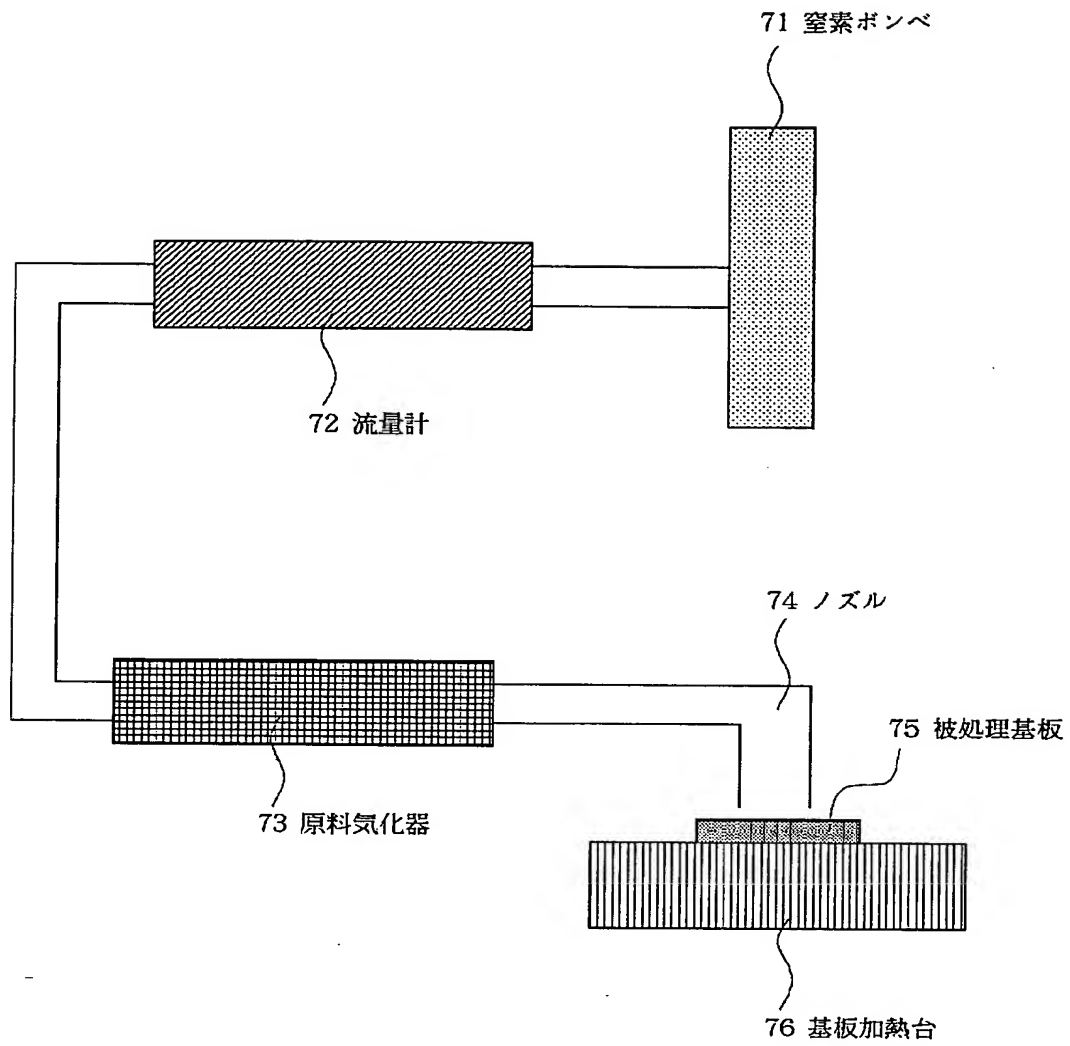


(b)

【図 5】



【図7】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.